

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C01F 11/18, C08K 3/26, 9/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/20336 (43) Date de publication internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/IB99/01625 (22) Date de dépôt international: 1er octobre 1999 (01.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/12714 7 octobre 1998 (07.10.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PLÜSS-STAUFER AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH). (71) Déposant (US seulement): LOMAN-OONK, Marian (représentante légale de l'inventeur décédé) [NL/NL]; Vriezelaan 11, NL-7602 Almelo (NL). (72) Inventeur: LOMAN, Henny (décédé). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BLANCHARD, Pierre [FR/FR]; route de Veissieux le Bas, 63, chemin de Bu- dron, F-01600 Reyrieux (FR). GYSAU, Detlef [CH/CH]; Junkerbifangstrasse 5, CH-4800 Zofingen (CH). TROUVE, Patrick [FR/FR]; 45-47, rue Bonnelais, F-92140 Clamart (FR).</p>		<p>(74) Mandataire: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR). (81) Etats désignés: AU, CA, ES, HU, KR, MX, NO, NZ, PL, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: NOVEL RHEOLOGY REGULATORS SUCH AS GROUND NATURAL CALCIUM CARBONATES OPTIONALLY TREATED WITH A FATTY ACID OR SALT AND THEIR USE (54) Titre: NOUVEAUX REGULATEURS DE RHEOLOGIE DU TYPE CARBONATES DE CALCIUM NATURELS BROYES EVENTUELLEMENT TRAITES AVEC UN ACIDE GRAS OU SON SEL ET LEUR APPLICATION (57) Abstract The invention concerns the selection of an ultrafine natural calcium carbonate, optionally treated with one or several fatty acids or one or several salts or mixtures thereof, and its use as rheology regulator for polymer compositions. The BET specific surface area according to ISO standard 4652 is 14 to 10 m²/g, and the oil absorption is higher than 16 measured according to the ISO 787-V standard (Rub-out method). The use of said ultrafine calcium carbonate enhances the conditions for mixing the constituents and manufacturing as well as the properties of the end product. (57) Abrégé L'invention concerne la sélection d'un carbonate de calcium naturel broyé à une grande finesse, éventuellement traité avec un ou plusieurs acides gras ou un ou plusieurs de leurs sels ou leurs mélanges, et son utilisation comme régulateur de rhéologie pour les compositions polymériques. La surface spécifique est de 14 à 30 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652, et la prise d'huile est supérieure à 16 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method). On améliore les conditions du mélange des constituants et de la fabrication, ainsi que les propriétés du produit final.</p>		

NOUVEAUX REGULATEURS DE RHEOLOGIE DU TYPE CARBONATES DE CALCIUM NATURELS BROYES
EVENTUELLEMENT TRAITES AVEC UN ACIDE GRAS OU SON SEL ET LEUR APPLICATION

5

La présente invention concerne le secteur technique des mastics, des enduits, des adhésifs, des plastisols, ou encore des caoutchoucs.

- 10 On connaît, dans le domaine, des compositions polymériques chargées ou non, par exemple, les polyuréthannes à terminaison silane qui sont utilisés comme mastics ou adhésifs durcissables à l'humidité.

- 15 En présence d'humidité, les groupes silane terminaux subissent de manière connue une réaction d'hydrolyse et de condensation. Il se forme alors un réseau stable siloxane (Si-O-Si).

De tels produits ont de nombreuses applications dans divers domaines industriels tels que l'industrie du transport et du bâtiment.

20

On a donc recherché des formulations de plus en plus sophistiquées, notamment du type « mono-composant », et capables de s'appliquer sur divers substrats posant des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre.

- 25 La composition de ce type de formulations comprend une ou plusieurs charges qui peuvent être un ou des carbonates de calcium habituellement qualifiés de « fins ».

- 30 Il a été découvert selon l'invention que, de manière surprenante, la sélection d'un carbonate de calcium naturel broyé à une grande finesse, qui sera décrit ci-dessous, ou de ce carbonate de calcium traité également comme décrit ci-dessous, permet d'atteindre un ensemble inégalé de propriétés satisfaisantes pour le produit final. On peut notamment citer une bonne adaptabilité à l'adhérence sur des nombreux types de substrats, comme certains plastiques difficiles, y compris sans couche primaire ou « primer » préalable, une réduction de la quantité nécessaire de polymère (et donc une réduction du coût
- 35 matières), ou encore une réduction notable du temps de mélange (pouvant atteindre un facteur 1/2 pour chaque étape, ce qui présente un grand intérêt économique évident).

Il est encore plus surprenant de constater que cette amélioration remarquable d'un ensemble de propriétés du produit final ne s'effectue pas, comme l'homme du métier le

prévoyait logiquement, au détriment des propriétés mécaniques finales, ou de propriétés comme la résistance aux agents chimiques ou aux rayons UV ou propriétés analogues demandées classiquement à de tels agents.

- 5 On connaît également les formulations de type plastisol à base de polychlorure de vinyle (PVC).

On rappellera ici qu'un plastisol désigne une suspension d'une ou plusieurs résines-de PVC dans un plastifiant liquide ainsi que des adjuvants tels que charges minérales,
10 stabilisants, pigments minéraux et/ou organiques, agents d'expansion, promoteurs d'adhérence, fluidifiants et autres.

Après gélification thermique, le plastisol prend l'aspect d'une masse compacte plus ou moins souple.

- 15 Une des charges minérales habituellement utilisée consiste en un carbonate de calcium synthétique obtenu par voie chimique (carbonate de calcium précipité : PCC) comme par exemple le produit Winnofil SPT Premium™ de Zeneca.

Selon l'invention, il est proposé d'utiliser comme matière minérale régulatrice de
20 rhéologie, un carbonate de calcium naturel broyé à une grande finesse en présence ou non d'agent dispersant. Ce carbonate de calcium naturel est choisi parmi la craie, la calcite, le marbre, seul ou en mélange, ou parmi ces mêmes carbonates de calcium traités à l'aide d'au moins un acide gras ou son sel ou leur mélange et préférentiellement à l'aide d'acide stéarique ou son sel tel que notamment le stéarate de calcium, de
25 magnésium, de zinc et très préférentiellement à l'aide de l'acide stéarique ou son sel de calcium, le tout comme décrit plus en détail ci-dessous.

Le produit, régulateur de rhéologie, selon l'invention est caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, de surface spécifique de l'ordre de 14 à 30 m²/g, de
30 préférence 16 à 24 m²/g, et très préférentiellement de l'ordre de 20 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.

Ce carbonate est éventuellement traité par au moins un acide gras ou son sel ou leur mélange, acide qui est un acide contenant 10 à 24 atomes de carbone, et plus
35 particulièrement de l'acide stéarique ou son sel tel que notamment le stéarate de calcium, de magnésium, de zinc et très préférentiellement à l'aide de l'acide stéarique ou son sel de calcium, de préférence à raison de 0,01 % à 5 % en poids et plus préférentiellement de 1 % à 4 % en poids.

On notera ici que par acide stéarique on entend les acides stéariques de qualité industrielle composés principalement de 50 % à 70 % d'acide octadécanoïque et de 30 % à 50 % d'acide hexadécanoïque.

- 5 Un avantage original du produit selon l'invention est que ce produit est un carbonate de calcium qui remplit une fonction de régulateur de rhéologie. Cette fonction est habituellement dévolue aux polymères et aux additifs contenus dans la formulation polymérique tels que par exemple les dépresseurs de viscosité et la Demanderesse a été surprise de la voir remplie par un produit de type matière de charge minérale naturelle de grande finesse.

Le produit sélectionné selon l'invention consiste en un carbonate de calcium naturel broyé très finement en présence ou non d'agent dispersant et éventuellement traité par au moins un acide gras ou son sel ou leur mélange.

- 15 Une autre de ses caractéristiques réside dans sa prise d'huile qui est supérieure à 16, mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

- Un carbonate de calcium de surface spécifique de 19 à 26 m²/g a été décrit dans le brevet EP 0 795 588. Il est connu selon ce document comme pigment apportant de la brillance et de l'opacité dans le domaine du papier. Ce domaine d'application est totalement différent. Au surplus, une telle fonction est totalement différente de celle d'une action de régulateur de rhéologie, et rien ne suggérerait ni la fonction mise en lumière par l'invention, ni le fait que cette nouvelle application pouvait conduire à un ensemble surprenant de propriétés présentant un très grand intérêt économique.

- L'invention concerne encore l'utilisation, comme régulateur de rhéologie pour la préparation de mastics ou enduits, d'adhésifs, de plastisols ou encore de caoutchoucs, de ces carbonates de calcium naturels broyés à une très grande finesse, éventuellement traités à l'aide d'au moins un acide gras ou son sel notamment de calcium, de magnésium, ou de zinc ou leur mélange. Cet acide qui est un acide contenant 10 à 24 atomes de carbone, est plus particulièrement l'acide stéarique ou son sel tel que notamment le stéarate de calcium, de magnésium, de zinc et très préférentiellement l'acide stéarique ou son sel de calcium. Le traitement s'effectue de préférence à raison de 0,01 % à 5 % en poids et plus préférentiellement de 1 % à 4 % en poids d'au moins un acide gras ou son sel ou leur mélange.

L'invention concerne encore l'utilisation des dispersions ou suspensions, dans un milieu organique, de ces carbonates de calcium, traités ou non traités, comme régulateur de

rhéologie pour la préparation de mastics ou enduits, d'adhésifs, de plastisols ou encore de caoutchoucs.

5 L'invention concerne enfin les compositions polymériques de plastisols, de mastic ou enduit, d'élastomère ou de caoutchouc contenant, comme régulateur de rhéologie, lesdits carbonates de calcium naturels broyés à une très grande finesse, éventuellement traités à l'aide d'au moins un acide gras ou son sel ou leur mélange.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre. Ces exemples ne sauraient représenter un quelconque aspect limitatif de l'invention.

Dans les exemples, les produits présentent les caractéristiques suivantes :

15 PRODUIT A :

Charge de l'art antérieur, constituée d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé et séché, non traité, de diamètre moyen de grain 0,67 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, de surface spécifique 11 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 .

20

PRODUIT B :

Régulateur de rhéologie selon l'invention, constitué d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé et séché, non traité, de diamètre moyen de grain 0,60 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, de surface spécifique 19,5 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 et de prise d'huile égale à 18,75 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

25

PRODUIT C :

30 Régulateur de rhéologie selon l'invention, constitué d'un carbonate de calcium naturel de type calcite urgonien, broyé en voie humide et séché, non traité, de diamètre moyen de grain 0,44 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, de surface spécifique de 16,5 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 et de prise d'huile égale à 20 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

35 PRODUIT D :

Régulateur de rhéologie selon l'invention, constitué d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé en voie humide et séché, traité par la mise en œuvre de 3 % en poids d'acide stéarique, de diamètre moyen de grain 0,59 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, de surface spécifique, après traitement,

égale à 16 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 et de prise d'huile, après traitement, égale à 16,3 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

PRODUIT E :

- 5 Régulateur de rhéologie selon l'invention, constitué d'un carbonate de calcium naturel de type calcite urgonien, broyé en voie humide et séché, non traité, de diamètre moyen de grain 0,58 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, de surface spécifique de 14,4 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 et de prise d'huile égale à 17,9 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

10

PRODUIT F :

- 15 Régulateur de rhéologie selon l'invention, constitué d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé en voie humide et séché, traité au moyen de 1 % en poids d'acide stéarique, de granulométrie résultante égale à 96 % < 1 micromètre et 39 % < 0,2 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5000 de la société Micromeritics, de surface spécifique, après traitement, égale à 28 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 et de prise d'huile, après traitement, égale à 19,5 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

20 PRODUIT G :

Régulateur de rhéologie selon l'invention, constitué d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé en voie humide et séché, non traité, de surface spécifique 22 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 et de prise d'huile égale à 19,4 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).

25

PRODUIT H :

Charge de l'art antérieur constituée d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™.

30 PRODUIT I :

- Charge de l'art antérieur, constituée d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé en voie humide et séché, traité au moyen de 1 % d'acide stéarique, de diamètre moyen égal à 1,4 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics et de surface spécifique égale à 6 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.

35

PRODUIT J :

Charge de l'art antérieur, constituée d'un carbonate de calcium naturel de type craie, broyé en voie humide et séché, traité par la mise en œuvre de 1 % en poids d'acide

stéarique, de diamètre moyen égal à 1 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics et surface spécifique 10 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.

5 PRODUIT K :

Charge de l'art antérieur constituée d'un carbonate de calcium précipité traité commercialisé par la société Solvay sous le nom de Socal U1S2.

10 EXEMPLE 1:

Cet exemple concerne l'utilisation de carbonates de calcium comme régulateur de rhéologie pour la préparation de plastisols.

- 15 On a testé dans ces essais le remplacement du carbonate de calcium synthétique obtenu par précipitation, de l'art antérieur, ou carbonate de calcium précipité (PCC) par le carbonate de calcium naturel spécifique selon l'invention.

- 20 Dans une formulation type plastisol à base de PVC (chlorure de polyvinyle) ne contenant pas de carbonate de calcium, on a cherché à comparer l'influence de la substitution de 50 % à 100 % de la charge minérale habituellement utilisée à savoir un carbonate de calcium précipité par un carbonate de calcium naturel broyé à une grande finesse selon l'invention.

- 25 Pour ce faire, on mélange avec 75 g de plastisol non chargé, le carbonate de calcium à tester dans un récipient de 7 cm de diamètre et on homogénéise à la spatule. On procède ensuite à la mise en dispersion du mélange durant 2 minutes à l'aide d'un appareillage de mélange de laboratoire « Pendraulik »[™] LD50, le diamètre du disque de mise en dispersion étant de 5 cm, la vitesse de rotation du disque étant 2700 tr/min (réglage
30 manuel en position 3).

La mise en dispersion étant terminée, on effectue la mesure de viscosité à l'aide de l'appareillage « Rheomat 120 »[™], appareil de mesure selon la norme DIN 125, à 20°C.

35 Essai n° 1 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 20 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT[™] (produit H) et 5 g de carbonate de calcium naturel vendu sous le nom Juraperle[™] BS par la société Juraweiss.

Essai n° 2 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 13 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H) et 12 g du produit A selon l'invention.

5

Essai n° 3 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 25 g du produit B selon l'invention.

Essai n° 4 :

10 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 20 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H).

Essai n° 5 :

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 10g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H) et 15 g du produit D selon l'invention.

Essai n° 6 :

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 10 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H) et 15 g du produit C selon l'invention.

Essai n° 7 :

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 13 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H) et 12 g du produit E selon l'invention.

Essai n° 8 :

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 10 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H), 5 g de carbonate de calcium naturel vendu sous le nom Juraperle™ BS par la société Juraweiss et 10 g du produit D selon l'invention.

Essai n° 9 :

35 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 10 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H), 5 g de carbonate de calcium naturel vendu sous le nom Juraperle™ BS par la société Juraweiss et 10 g du produit E selon l'invention.

Essai n° 10 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, pour un mélange avec 72 g de plastisol, 10 g d'un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Zeneca sous le nom de Winnofil SPT™ (produit H), 5 g de carbonate de calcium naturel vendu sous le
5 nom Juraperle™ BS par la société Juraweiss et 13 g du produit E selon l'invention.

Les résultats des mesures de viscosité en fonction de la vitesse d'écoulement selon la norme DIN 125 à 20°C sont rassemblés dans les tableaux Ia et Ib ci-après.

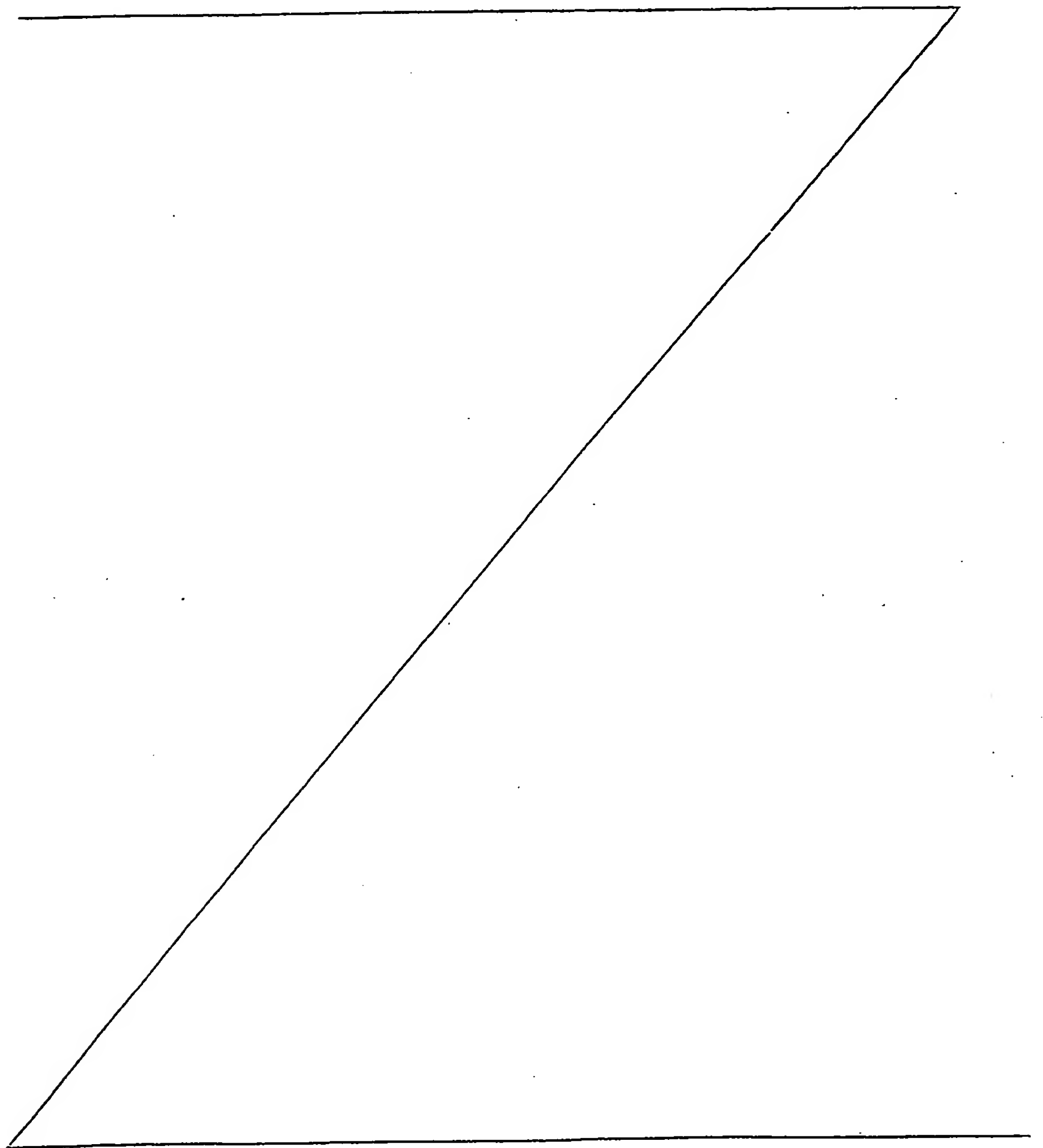


TABLEAU Ia

C O M P O S I T I O N		Art antérieur	Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention
	ESSAI n°	1	2	3	4	5
	Plastisol non chargé (en g)	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00
	PCC (en g)	20,00	13,00	-	25,00	10,00
	Juraperle™ BS (en g)	5,00	-	-	-	-
	Produit A (en g)	-	12,00	-	-	-
	Produit B (en g)	-	-	25,00	-	-
	Produit D (en g)	-	-	-	-	15,00
	Poids du mélange (en g)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	Viscosité mPa.s	Essai n°	Essai n°	Essai n°	Essai n°	Essai n°
R H E O L O G I E	Vitesse d'écoulement s ⁻¹	1	2	3	4	5
	20	18200	17700	15200	17600	17100
	40	10040	9650	8430	9900	9650
	60	7260	7100	6280	7200	7100
	80	5890	5730	5170	5850	5700
	100	5100	4880	4390	5000	4800
	120	4490	4380	3980	4450	4350
	140	4100	4020	3550	3990	3990
	160	3780	3650	3310	3650	3650
	180	3460	3400	3110	3400	3380
	200	3320	3220	2950	3190	3170
	220	3140	3030	2780	3110	3000
	240	3000	2870	2620	2890	2820
	260	2870	2760	2520	2740	2700
	280	2760	2680	2420	2610	2600
	300	2660	2570	2350	2490	2490

TABLEAU Ib

C O M P O S I T I O N		Invention	Invention	Invention	Invention	Invention
	ESSAI n°	6	7	8	9	10
	Plastisol non chargé (en g)	75,00	75,00	75,00	75,00	72,00
	PCC (en g)	10,00	13,00	10,00	10,00	10,00
	Juraperle™ BS (en g)	-	-	5,00	5,00	5,00
	Produit C (en g)	15,00	-	-	-	-
	Produit D (en g)	-	-	10,00	-	-
	Produit E (en g)	-	12,00	-	10,00	13,00
	Poids du mélange (en g)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
R H E O L O G I E	Viscosité mPa.s	Essai n°	Essai n°	Essai n°	Essai n°	Essai n°
	Vitesse d'écoulement s ⁻¹	6	7	8	9	10
	20	12700	17300	13100	12500	17000
	40	7280	9450	7600	7160	9500
	60	5360	6950	5630	5250	7030
	80	4430	5600	4850	4330	5580
	100	3820	4830	4040	3780	4800
	120	3400	4230	3600	3300	4320
	140	3110	3950	2290	3000	3790
	160	2860	3550	3040	2770	3550
	180	2680	3260	2850	2590	3280
	200	2520	3110	2680	2480	3080
	220	2400	2910	2550	2320	2950
	240	2290	2790	2430	2200	2800
	260	2190	2670	2340	2130	2710
	280	2120	2580	2250	2050	2610
	300	2040	2490	2180	1970	2490

La lecture du tableau permet de voir que l'utilisation du carbonate de calcium selon l'invention permet de réguler le comportement rhéologique de la composition plastisol, même lorsque 100 % du carbonate de calcium précipité a été remplacé par le carbonate de calcium selon l'invention.

5

EXEMPLE 2 :

10 Cet exemple concerne l'étude des propriétés mécaniques classiques conférées par le produit F selon l'invention, soit une craie naturelle broyée de manière à obtenir une surface spécifique de 28 m²/g, à des mélanges à base de PVC plastifié, en comparaison des mélanges chargés à l'aide de carbonates de calcium naturels bien connus de l'art antérieur.

15 Pour chacun des essais, on a réalisé le mélange suivant :

	PVC « SOLVIC 239 D » commercialisé par la société Solvay	100
	Phtalate de dioctyle (Jayflex™ DOP de Exxon)	50
	Sulfate dibasique de plomb	1
20	Sulfate tribasique de plomb	2
	Charge à tester	80

Préparation de la composition :

25

Les mélanges secs ou « dry-blends » sont préparés au mélangeur adiabatique « GUEDU »™, à 100°C durant une période de 15 minutes. Les mélanges sont ensuite gélifiés sur cylindres à 150°C au malaxeur à cylindre. Pour tous les mélanges, cette opération s'est effectuée en 12 minutes.

30

Des plaques de 90 x 90 x 2 mm ont ensuite été moulées à 160°C après préchauffage de l'ébauche durant 3 minutes et mise sous pression durant 2 minutes avant refroidissement, à l'aide d'une presse à compression.

35 Les éprouvettes nécessaires à la détermination des propriétés mécaniques ont été découpées dans ces plaques.

Les différents carbonates de calcium testés sont :

Essai n° 11 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une craie naturelle, traitée avec 1 % d'acide stéarique, de surface spécifique 6 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T norme ISO 4652 (produit I).

5

Essai n° 12 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une craie naturelle, traitée avec 1 % d'acide stéarique, de surface spécifique 10 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652 (produit J).

10

Essai n° 13 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le produit F selon l'invention.

15 Les propriétés mécaniques sont appréciées par les essais dynamométriques (résistance à la rupture, allongement à la rupture, module 100 %) effectués par la mise en œuvre de l'appareillage Instron™ selon la norme ISO 37, à une température de 23°C et pour une vitesse de traction de 10 cm/min.

20 La résistance au déchirement ASTM-C est, elle, déterminée selon la méthode de la norme ISO R-34 et la dureté Shore C selon la méthode de la norme ISO 868.

Les résultats de ces mesures de propriétés mécaniques sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

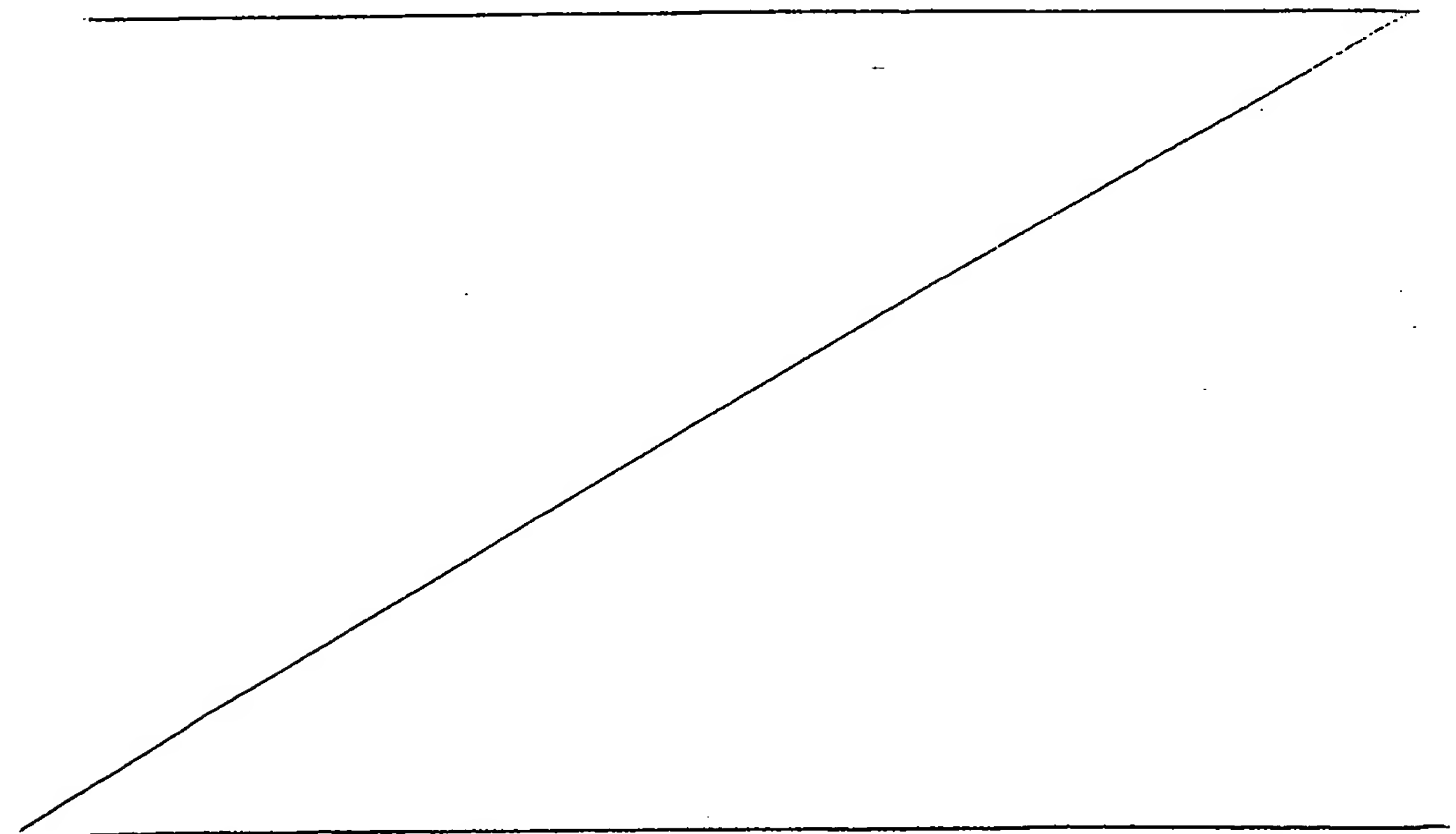


TABLEAU II

	Art antérieur	Art antérieur	Invention
Essai n°	11	12	13
Résistance à la rupture (daN/cm ²)	128	130	136
Allongement à la rupture (%)	300	260	172
Module 100 % (daN/cm ²)	83	106	127
Résistance au déchirement ASTM-C (daN/cm)	47	56	58
Dureté Shore C à 15 s (en daN/cm)	60	64	74

On voit que les propriétés mécaniques obtenues sont excellentes et sont supérieures à celles obtenues avec des carbonates de calcium naturels broyés mais de surface spécifique hors du domaine de l'invention.

5

L'invention permet donc d'optimiser les formulations en fonction de la propriété mécanique à privilégier.

EXEMPLE 3 :

10

Cet exemple concerne l'utilisation de carbonates de calcium comme régulateur de rhéologie pour la préparation d'élastomère à base de caoutchouc naturel et synthétique.

On a cherché dans cet exemple à apprécier l'influence de la surface spécifique d'une craie naturelle broyée selon l'invention sur les propriétés de mélanges à base de caoutchoucs naturels et synthétiques, en comparaison avec un carbonate de calcium précipité de l'art antérieur.

15

Pour ce faire, on a réalisé pour chacun des essais n° 14 et 15, le mélange suivant :

20

Caoutchouc naturel (feuille fumée qualité RSS 1)	100
Caoutchouc SBR (Styrène-butadiène, Cariflex™ 1502 de Shell)	40
Oxyde de zinc (Qualité neige) de Vieille Montagne	5
Acide stéarique	2
Soufre	1,5
N-cyclohexyl 2 benzothiazyl sulfénamide (Vulcafor™ CBS de Vulnax)	1
Disulfure de tétraméthyle-thiuram (Vulkacit™ DTMT de Bayer)	0,5
Carbonate de calcium à tester	100

25

Essai n° 14 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Solvay sous le nom Socal U1S2 (produit K).

5 Essai n° 15 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le produit F selon l'invention.

Ces deux essais sont effectués de la manière suivante :

- 10 Un mélange-maître pure gomme est préparé, par incorporation successive des divers ingrédients sauf le carbonate de calcium selon la technique habituelle de l'homme de l'art, sur un malaxeur à cylindre réglé en température, par malaxage durant 10 minutes (friction I / I,4) à 60°C.
- 15 Sur ce mélange-maître, on a prélevé deux échantillons dans lesquels ont été incorporés les carbonates de calcium à tester, par malaxage à 60°C durant 12 minutes.

- Après détermination des optimums de vulcanisation à 155°C à l'aide du rhéomètre Monsanto, des plaques ont été moulées et vulcanisées à cet optimum pour effectuer la
- 20 mesure des propriétés mécaniques selon le même mode opératoire que celui des essais précédents.

Les résultats des propriétés mécaniques sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

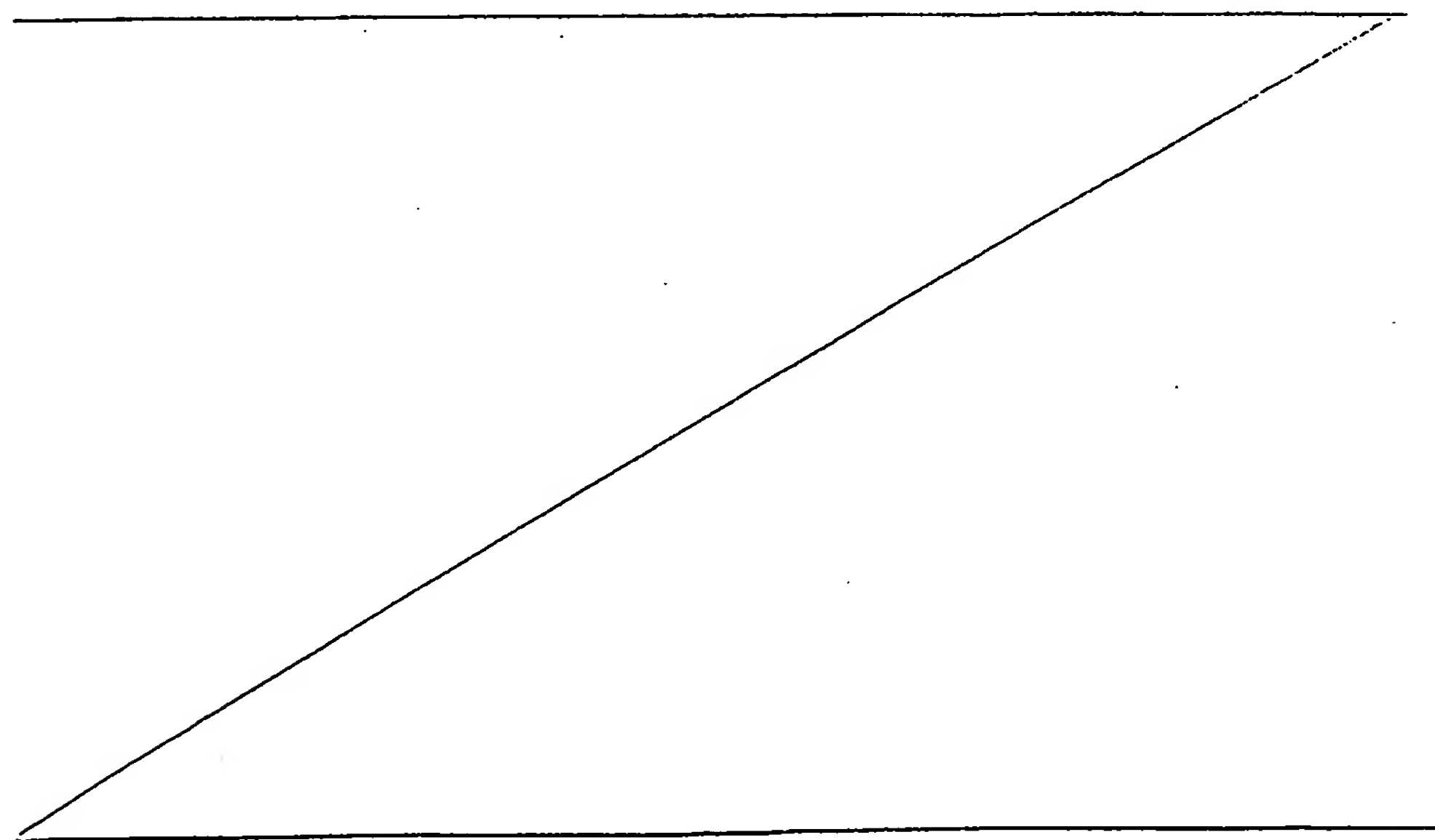


TABLEAU III

	Art antérieur	Invention
Essai n°	14	15
Optimum de vulcanisation à 155°C	5 min. 15 s	5 min.
Rupture daN/cm ²	119	109
Module 300 % daN/cm ²	41	39
Allongement %	500	485
Déchirement ASTM-C daN/cm	23	26
Dureté Shore A (15 s)	61	61

On voit que le produit selon l'invention réduit le temps de mise en œuvre (optimum de vulcanisation) ainsi que les propriétés de résistance au déchirement.

5

On effectue de même les essais n° 16, 17 et 18 par la mise en œuvre de la formulation suivante :

	Caoutchouc SBR (Styrène-butadiène, Cariflex™ 1502 de Shell)	40
10	Caoutchouc naturel (feuille fumée qualité RSS 1)	60
	Oxyde de zinc (Qualité neige) de Vieille Montagne	5
	Acide stéarique	2
	Soufre	2
	N-cyclohexyl 2 benzothiazyl sulfénamide (Vulcafor™ CBS de Vulnax)	0,9
15	Accélérateur diorthotolylguanidine (Vulcafor™ DOTG de Vulnax)	0,3
	Carbonate de calcium à tester	100

Essai n° 16 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un carbonate de calcium précipité commercialisé par la société Solvay sous le nom Socal U1S2 (produit K).

20

Essai n° 17 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un carbonate de calcium de type craie, broyé en voie humide et séché, traité, de diamètre moyen égal à 1,4 micromètre mesuré à l'aide du Sédigraph 5100 de la société Micromeritics et de surface spécifique égale à 10 m²/g mesurée selon méthode B.E.T. norme ISO 4652 (produit J).

25

Essai n° 18 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le produit G selon l'invention.

5 Sur ce mélange-maître fabriqué avec le même mode opératoire que dans l'essai précédent, on a prélevé trois échantillons dans lesquels ont été incorporés les carbonates de calcium à tester, par malaxage à 60°C durant 12 minutes.

10 Après détermination des optimums de vulcanisation, des plaques ont été moulées et vulcanisées à cet optimum pour effectuer la mesure des propriétés mécaniques selon le même mode opératoire que pour les essais précédents.

Les résultats des propriétés mécaniques sont rassemblés dans le tableau IV ci-après.

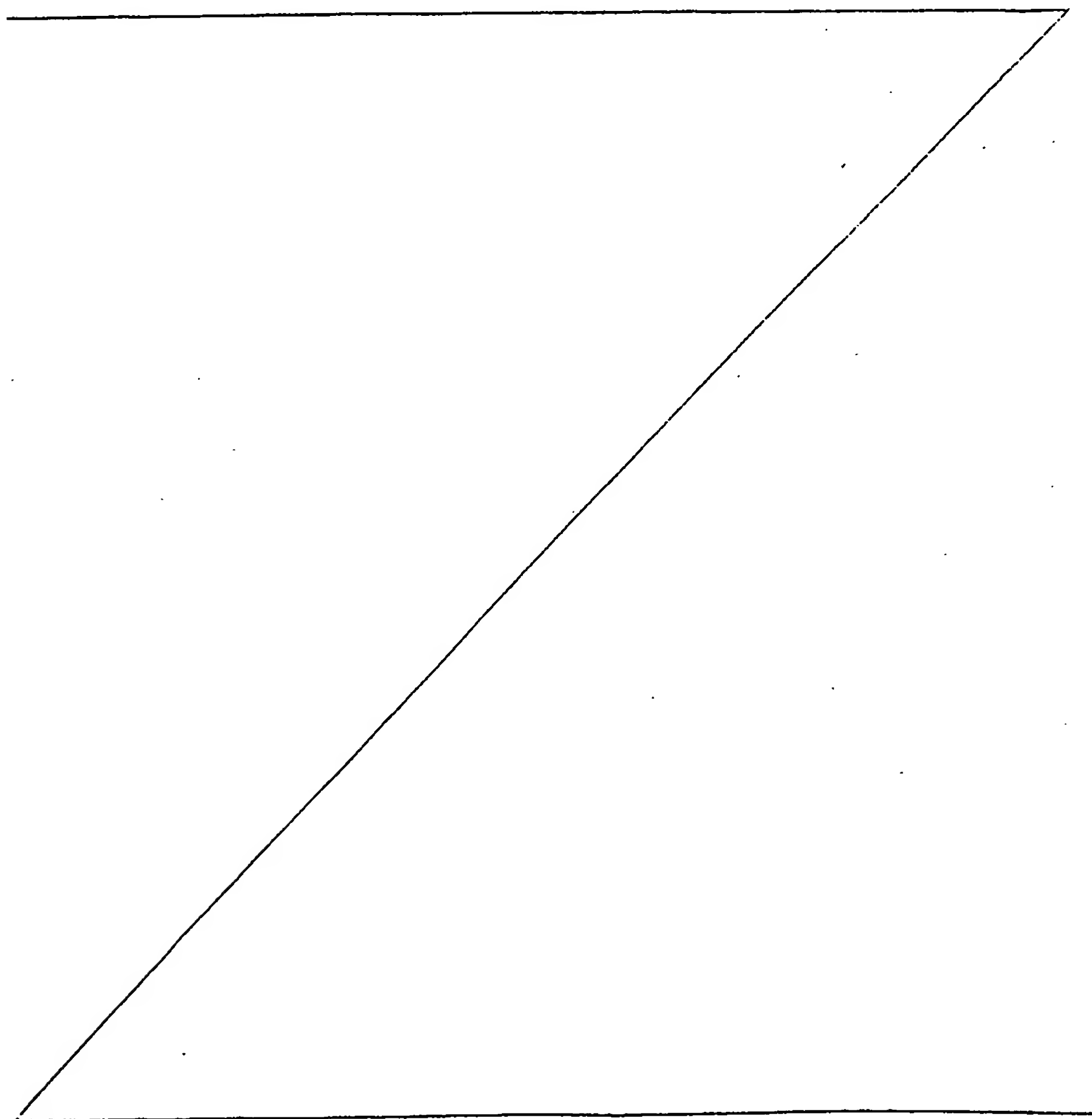


TABLEAU IV

	Art antérieur	Art antérieur	Invention
Essai n°	16	17	18
Optimum de vulcanisation à 150°C	23 min. 30 s	16 min. 45 s	11 min.
Résistance à la rupture (daN/cm ²)	122	132	132
Module 300 % (daN/cm ²)	16,5	20	20
Allongement %	695	715	695
Résistance au déchirement ASTM-C (daN/cm)	23	28	28
Dureté Shore A (15 s) en (daN/cm)	51	50	50

On voit que le produit selon l'invention améliore le temps de mise en œuvre (Optimum de vulcanisation) et dans leur majorité les propriétés mécaniques.

5

EXEMPLE 4 :

On a procédé à une seconde série d'essais (essais n° 19 et 20) dans un caoutchouc naturel chargé à 40 pcr de charge minérale et de formule de base :

10

Caoutchouc naturel (feuille fumée qualité RSS 1)	100
Résine coumarone 60/70	5,6
Résine de colophane	3
Oxyde de zinc (Qualité neige) de Vieille Montagne	40
Acide stéarique	0,5
Huile	4,3
Accélérateur disulfure de benzothiazyle (Vulcafor™ MBTS de Vulnax)	1
Accélérateur diphénylguanidine (Vulcafor™ DPG de Vulnax)	0,36

Les carbonates de calcium à tester sont :

15 Essai n° 19 :

Un carbonate de calcium précipité (produit K) pour cet essai qui illustre l'art antérieur.

Essai n° 20 :

Un carbonate de calcium naturel selon l'invention (produit G) pour cet essai qui illustre l'invention.

- 5 Les résultats des propriétés mécaniques, mesurées avec le même mode opératoire que pour les essais suivants, sont rassemblés dans le tableau V ci-après.

TABLEAU V

10

	Art antérieur	Invention
Essai n°	19	20
Optimum de vulcanisation à 150°C	7 min. 15 s	8 min. 15 s
Résistance à la rupture (daN/cm ²)	246	246
Module 300 % (daN/cm ²)	32	31
Allongement %	710	710
Dureté Shore A (15 s) en (daN/cm)	45	46,5

On voit que le produit selon l'invention permet d'obtenir des résultats de propriétés mécaniques équivalentes, cela même en remplaçant en totalité le carbonate de calcium
15 précipité par un carbonate de calcium naturel.

REVENDICATIONS

1. Régulateur de rhéologie caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, broyé à une grande finesse, de surface spécifique de l'ordre de 14 à 30 m²/g, de préférence de l'ordre de 16 à 24 m²/g et très préférentiellement de l'ordre de 20 m²/g, mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.
2. Régulateur de rhéologie selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, broyé à une grande finesse, de surface spécifique de 14,4 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.
3. Régulateur de rhéologie, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, broyé à une grande finesse, de surface spécifique de 16 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.
4. Régulateur de rhéologie selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, broyé à une grande finesse, de surface spécifique de 16,5 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.
5. Régulateur de rhéologie selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, broyé à une grande finesse, de surface spécifique de 22 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.
6. Régulateur de rhéologie selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel, broyé à une grande finesse, de surface spécifique de 28 m²/g mesurée selon la méthode B.E.T. norme ISO 4652.
7. Régulateur de rhéologie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel traité à l'aide d'au moins un acide gras contenant 10 à 24 atomes de carbone ou son sel choisi parmi les sels de calcium, de magnésium, de zinc ou leur mélange et plus particulièrement à l'aide d'acide stéarique ou son sel de calcium dans une proportion de l'ordre de 0,01 % à 5 % en poids.
8. Régulateur de rhéologie selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un carbonate de calcium naturel traité à l'aide d'au moins un acide gras contenant 10 à 24 atomes de carbone ou son sel choisi parmi les sels de calcium, de magnésium, de zinc ou leur mélange et plus particulièrement à l'aide d'acide stéarique ou son sel de calcium dans une proportion de l'ordre de 1 % à 4 % en poids.

9. Régulateur de rhéologie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente une prise d'huile qui est supérieure à 16 mesurée selon la norme ISO 787-V (Rub-out method).
- 5 10. Utilisation d'un régulateur de rhéologie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la préparation de mastics, d'adhésifs, ou encore de plastisols.
11. Utilisation d'un régulateur de rhéologie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la préparation de caoutchoucs.
- 10 12. Utilisation comme régulateur de rhéologie, des dispersions ou suspensions, dans un milieu organique, d'un carbonate de calcium naturel broyé à une grande finesse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la préparation de mastics ou enduits, d'adhésifs, ou encore de plastisols.
- 15 13. Utilisation comme régulateur de rhéologie, des dispersions ou suspensions, dans un milieu organique, d'un carbonate de calcium naturel broyé à une grande finesse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la préparation de caoutchoucs.
- 20 14. Plastisol caractérisé en ce qu'il comprend un régulateur de rhéologie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
15. Caoutchouc, caractérisé en ce qu'il comprend un régulateur de rhéologie, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 25 16. Mastic ou enduit ou adhésif caractérisé en ce qu'il comprend un régulateur de rhéologie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
17. Mastic ou enduit ou adhésif selon la revendication 16 caractérisé en ce qu'il comprend de plus un polyuréthane à groupes silane terminaux et un plastifiant du type phtalate.
- 30 18. Mastic ou enduit ou adhésif selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, caractérisé en ce qu'il comprend de plus un ou plusieurs additifs choisis parmi de la silice fumée comme agent thixotrope, un agent de blancheur comme le TiO_2 , des stabilisants UV, des agents favorisant l'adhérence, des catalyseurs comme le dilaurate de dibutylétain, des agents déshydratants comme un silane.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB 99/01625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER⁶:

IPC7 : C01F11/18 C08K3/26 C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 : C01F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 00 566 A (PLUSS STAUFFER AG), 21 July 1994 (21.07.94), the whole abstract ; page 2, line 36-line 38 ; tables 1-4 ; page 4, line 63-line 66.	1-9,12
X	US 5 015 669 A (AUMANN GERD ET AL), 14 May 1991 (14.05.91), column 1, line 32-line 41; column 2, line 42-line 47 ; column 3, line 16-line 31, line 65-line 68 ; column 5, line 3-line 14.	1-13
X	EP 0 384 609 A (DOW CORNING SA), 29 August 1990 (29.08.90), page 1-page 6 ; claims 1-4.	1-12 15-18
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

• Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December 1999 (20.12.99)Date of mailing of the international search report
14 January 2000 (14.01.00)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB 99/01625

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 39 475 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 12 March 1998 (1998-03-12) the whole document ---	1-12, 14
X	US 5 214 092 A (LAMBERTY PHILIPPE ET AL) 25 May 1993 (1993-05-25) column 2, line 60 -column 3, line 2 ---	1, 7-9, 12, 13
A	US 3 959 192 A (DELFOSSE PIERRE ET AL) 25 May 1976 (1976-05-25) the whole document -----	1, 12-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/IB 99/01625

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4400566	A	21-07-1994	AT 151730 T	15-05-1997
			DE 59402404 D	22-05-1997
			EP 0607840 A	27-07-1994
			NO 940164 A	20-07-1994
			US 5533678 A	09-07-1996

US 5015669	A	14-05-1991	DE 3900054 A	12-07-1990
			AT 94581 T	15-10-1993
			DE 58905629 D	21-10-1993
			EP 0377149 A	11-07-1990
			ES 2044039 T	01-01-1994
			JP 2228349 A	11-09-1990
			JP 2856803 B	10-02-1999
			KR 141697 B	15-06-1998

EP 0384609	A	29-08-1990	CA 2010239 A	22-08-1990
			DE 69011154 D	08-09-1994
			DE 69011154 T	12-01-1995
			JP 2887612 B	26-04-1999
			JP 3041157 A	21-02-1991
			US 4962152 A	09-10-1990

DE 19739475	A	12-03-1998	JP 10087896 A	07-04-1998
			US 5896904 A	27-04-1999

US 5214092	A	25-05-1993	BE 1004374 A	10-11-1992
			US 5362790 A	08-11-1994
			AT 140470 T	15-08-1996
			CA 2060451 A	02-08-1992
			DE 69212181 D	22-08-1996
			DE 69212181 T	20-02-1997
			DK 502560 T	02-12-1996
			EP 0502560 A	09-09-1992
			ES 2092008 T	16-11-1996
			JP 4311753 A	04-11-1992
			NO 303545 B	27-07-1998

US 3959192	A	25-05-1976	DE 2309516 A	19-09-1974
			FR 2203850 A	17-05-1974
			GB 1415746 A	26-11-1975

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/IB 99/01625

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01F11/18 C08K3/26 C08K9/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01F C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 44 00 566 A (PLUSS STAUFFER AG) 21 juillet 1994 (1994-07-21) abrégé en entier; page 2, ligne 36 - ligne 38; Les Tableaux 1-4; page 4, ligne 63 - ligne 66 ---	1-9, 12
X	US 5 015 669 A (AUMANN GERD ET AL) 14 mai 1991 (1991-05-14) colonne 1, ligne 32 - ligne 41; colonne 2, ligne 42 - ligne 47; colonne 3, ligne 16 - ligne 31, ligne 65 - ligne 68; colonne 5, ligne 3 - ligne 14 ---	1-13
X	EP 0 384 609 A (DOW CORNING SA) 29 août 1990 (1990-08-29) page 1 -page 6; revendications 1-4 --- -/--	1-12; 15-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar	nternationale No
PCT/IB 99/01625	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 197 39 475 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 12 mars 1998 (1998-03-12) le document en entier ----	1-12,14
X	US 5 214 092 A (LAMBERTY PHILIPPE ET AL) 25 mai 1993 (1993-05-25) colonne 2, ligne 60 -colonne 3, ligne 2 ----	1,7-9, 12,13
A	US 3 959 192 A (DELFOSSE PIERRE ET AL) 25 mai 1976 (1976-05-25) le document en entier -----	1,12-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB 99/01625

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

IPC 7 C01F11/18 C08K3/26 C08K9/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

IPC 7 C01F C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	DE 44 00 566 A (PLUSS STAUFFER AG). 21 Juillet 1994 (21.07.94). Abrégé en entier : page 2. ligne 36-ligne 38 ; les tableaux 1-4 ; page 4. Ligne 63-ligne 66.	1-9, 12
X	US 5 015 669 A (AUMANN GERD ET AL), 14 Mai 1991 (14.05.91), Colonne 1. ligne 32-ligne 41 ; colonne 2. ligne 42-ligne 47 ; colonne 3. Ligne 16-ligne 31. ligne 65-ligne 68 ; colonne 5, ligne 3-ligne 14.	1-13
X	EP 0 384 609 A (DOW CORNING SA) 29 Août 1990 (29.08.90). Page 1-page 6 : revendications 1-4.	1-12 15-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

* Catégories spéciales de documents cités :

"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée

20 December 1999 (20.12.99)

Date d'expédition du rapport de recherche

14 January 2000 (14.01.00)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

n° de télécopieur European Patent Office

Fonctionnaire autorisé

n° de téléphone

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/IB 99/01625

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4400566 A	21-07-1994	AT 151730 T DE 59402404 D EP 0607840 A NO 940164 A US 5533678 A	15-05-1997 22-05-1997 27-07-1994 20-07-1994 09-07-1996
US 5015669 A	14-05-1991	DE 3900054 A AT 94581 T DE 58905629 D EP 0377149 A ES 2044039 T JP 2228349 A JP 2856803 B KR 141697 B	12-07-1990 15-10-1993 21-10-1993 11-07-1990 01-01-1994 11-09-1990 10-02-1999 15-06-1998
EP 0384609 A	29-08-1990	CA 2010239 A DE 69011154 D DE 69011154 T JP 2887612 B JP 3041157 A US 4962152 A	22-08-1990 08-09-1994 12-01-1995 26-04-1999 21-02-1991 09-10-1990
DE 19739475 A	12-03-1998	JP 10087896 A US 5896904 A	07-04-1998 27-04-1999
US 5214092 A	25-05-1993	BE 1004374 A US 5362790 A AT 140470 T CA 2060451 A DE 69212181 D DE 69212181 T DK 502560 T EP 0502560 A ES 2092008 T JP 4311753 A NO 303545 B	10-11-1992 08-11-1994 15-08-1996 02-08-1992 22-08-1996 20-02-1997 02-12-1996 09-09-1992 16-11-1996 04-11-1992 27-07-1998
US 3959192 A	25-05-1976	DE 2309516 A FR 2203850 A GB 1415746 A	19-09-1974 17-05-1974 26-11-1975